

Fire resistant textile material for carbon textile material, contains fiber having preset amount of oxygen measured by elemental-oxygen analysis method

Patent Assignee: TORAY IND INC(TORA)

Inventor: HIGUCHI M; ISE M; ISHIDA T; NAKAYAMA I; YAMAOKA K

| Patent No | Kind | Date | Application No | Kind | Date | Update | Type |
|---------------|------|----------|----------------|------|----------|--------|------|
| JP 2004003043 | A | 20040108 | JP 2002150549 | A | 20020524 | 200429 | B |

Priority Applications: JP 2001186017 A 20010620 ; JP 2001155172 A 20010524 ; JP 200299715 A 20020402

Alerting Abstract: JP A

NOVELTY - A fire resistant textile material contains a fiber (F). The average oxygen concentration in fiber (F) is 0.07-0.17, measured by an elemental-oxygen analysis method.

DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

1. manufacture of fire resistant textile material;
2. carbon textile material;
3. manufacture of carbon textile material; and
4. manufacture of graphite fiber material.

USE - For carbon textile material used for manufacture of graphite fiber material (both claimed) and for fire blocking sheet used by fire prevention cloth, fire extinguishing cloth, fireproof curtain, emergency supplies, heat resistant filler, friction material, cushioning material, sputter sheet, and aircraft. The carbon textile material is used for golf shaft, fishing rod, racket, hockey stick, various sport and leisure components, earth quake resistant, civil engineering reinforcement, electronic device components such as mobile telephone and personal computer, electrode base material for fuel cells.

ADVANTAGE - The fire resistant textile material has excellent heat resistance, high tensile strength and mechanical strength.

| International Class Codes (Current) | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|-------|-----------|-------|--------------|
| IPC | Class Level | Scope | Position | Level | Version Date |
| D01F-009/22 | - | - | Main | - | Version 7 |
| D03D-015/12 | - | - | Secondary | - | Version 7 |
| D04B-001/16 | - | - | Secondary | - | Version 7 |
| D04H-001/42 | - | - | Secondary | - | Version 7 |

DWPI Class: A87; E36; F01;

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Drawings | Filing Notes |
|---------------|------|-----|----|----------|--------------|
| JP 2004003043 | A | JA | 28 | 0 | |

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-3043

(P2004-3043A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷
D01F 9/22
D03D 15/12
D04B 1/16
D04H 1/42

F 1
D01F 9/22
D03D 15/12
D04B 1/16
D04H 1/42

テーマコード (参考)
4 L 002
4 L 037
4 L 047
4 L 048

審査請求 未請求 請求項の数 20 O.L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2002-150549 (P2002-150549)
(22) 出願日 平成14年5月24日 (2002.5.24)
(31) 優先権主張番号 特願2001-155172 (P2001-155172)
(32) 優先日 平成13年5月24日 (2001.5.24)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2001-186017 (P2001-186017)
(32) 優先日 平成13年6月20日 (2001.6.20)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2002-99715 (P2002-99715)
(32) 優先日 平成14年4月2日 (2002.4.2)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 中山 功
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
樋口 徹憲
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72) 発明者 伊勢 昌史
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72) 発明者 石田 富弘
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐炎化繊維材料、炭素繊維材料、黒鉛繊維材料及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、繊維が高密度に存在する場合であっても、安定かつ高効率に耐炎化処理をすることができる製造方法を提供し、高性能な耐炎化繊維及び炭素繊維を提供せんとするものである。

【解決手段】本発明の耐炎化繊維材料は元素分析・酸素分析法で測定した繊維内平均酸素濃度が0.07～0.17である。本発明の耐炎化繊維材料の製造方法はアクリル系繊維材料を、アミン化合物を除く有機化合物、フッ素化合物、シロキサン類、硝酸塩、亜硝酸塩のうち1種又は2種以上の化合物存在下で、180～300℃で耐炎化処理することを特徴とする。本発明の炭素繊維材料の単繊維断面を電界放出型電子顕微鏡を用いて、電子エネルギー損失分光法で測定して得られる π^*/σ^* の最表面測定値A1と単繊維内部最高値A2との比A1/A2が0.83～0.94である。
10

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素分析・酸素分析法で測定した繊維内平均酸素濃度が0.07～0.17である耐炎化繊維材料。

【請求項 2】

赤外分光分析法で測定した繊維内の平均ニトリル基残存率が0～40%である耐炎化繊維材料。

【請求項 3】

X線光電子分光法で測定される繊維表面の平均酸素濃度O₁とX線光電子分光法で測定される凍結粉碎繊維の平均酸素濃度O₂の比O₁/O₂が1.8～4.0である耐炎化繊維
10 材料。

【請求項 4】

布帛の形態を有する請求項1～3のいずれかに記載の耐炎化繊維材料。

【請求項 5】

アクリル系繊維材料を、アミン化合物を除く有機化合物、フッ素化合物、シロキサン類、硝酸塩、亜硝酸塩のうち1種又は2種以上の化合物存在下で、180～300℃で耐炎化処理することを特徴とする耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 6】

前記耐炎化処理後のアクリル系繊維材料を、酸化性雰囲気中、0～400℃で酸化処理することを特徴とする請求項5に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。
20

【請求項 7】

前記耐炎化処理中のアクリル系繊維材料を、同時に酸化性雰囲気中で、180～300℃で酸化処理することを特徴とする請求項5に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 8】

前記耐炎化処理前のアクリル系繊維材料を、酸化性雰囲気中で、0～400℃で酸化処理することを特徴とする請求項5に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 9】

前記アミン化合物を除く有機化合物が、芳香族化合物、アミド化合物、ケトン化合物、モノアルコール化合物、アルキレングリコール化合物、ポリグリコール化合物、ポリオール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、スルホン化合物、スルフィン化合物、ニトロキシド化合物、ニトロ化合物、パラフィン系化合物、ナフテン系化合物から選ばれる少なくとも1種の有機化合物であることを特徴とする請求項5に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。
30

【請求項 10】

前記フッ素化合物が、ペーフルオロポリエーテル系化合物、塩素置換フッ素化合物、ポリビニリデンフルオライド化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 11】

前記シロキサン類がフェニルシリコーン系化合物、ポリシロキサン系化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。
40

【請求項 12】

アクリル系繊維材料がアクリル系繊維束であることを特徴とする請求項5～11のいずれかに記載の耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 13】

アクリル系繊維束の幅1mm当たりの纖度を1,000～80,000d tex/mmとして耐炎化処理することを特徴とする請求項12に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 14】

アクリル系繊維束の単位断面積当たりの纖度を500～7,500d tex/mm²として耐炎化処理することを特徴とする請求項12に記載の耐炎化繊維材料の製造方法。

【請求項 15】

アクリル系纖維束の延伸倍率を1.1～1.7として耐炎化処理することを特徴とする請求項12に記載の耐炎化纖維材料の製造方法。

【請求項16】

アクリル系纖維材料がアクリル系纖維布帛であることを特徴とする請求項5～11のいずれかに記載の耐炎化纖維材料の製造方法。

【請求項17】

単纖維断面を電界放出型電子顕微鏡を用いて、電子エネルギー損失分光法で測定して得られる $\pi*/\sigma*$ の最表面測定値A1と単纖維内部最高値A2との比A1/A2が0.83～0.94である炭素纖維材料。

【請求項18】

布帛の形態を有する請求項17に記載の炭素纖維材料。

10

【請求項19】

請求項5に記載の製造方法で得られた耐炎化纖維材料を、不活性雰囲気中、300℃以上2,000℃未満で炭化処理する炭素纖維材料の製造方法。

【請求項20】

請求項19に記載の製造方法で得られた炭素纖維材料を、不活性雰囲気中、2,000～3,000℃で黒鉛化処理する黒鉛纖維材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、耐炎化纖維材料、炭素纖維材料、黒鉛纖維材料及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、高性能な耐炎化纖維材料、炭素纖維材料、黒鉛纖維材料であり、更には耐炎化纖維材料、炭素纖維材料、及び黒鉛纖維材料の安定的かつ高効率な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

耐炎化纖維は難燃性に優れることから耐熱性を必要とする用途で幅広く利用されている。形態としては布帛の状態で用いられることが多く、溶接作業等で飛散する高熱の鉄粉や溶接火花等から人体を保護するスペッタシート、さらには航空機等の防炎断熱材などに用いられている。

30

【0003】

また耐炎化纖維を不活性ガス雰囲気中で高温加熱処理して得られる炭素纖維はその力学的、化学的、電気的諸特性及び軽量性などにより、各種の用途、例えば航空機やロケットなどの航空・宇宙用航空材料、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣竿などのスポーツ用品に広く使用され、さらに船舶、自動車などの運輸機械用途分野などにも使用されようとしている。

【0004】

これらの用途においては、炭素纖維は纖維強化複合材料の強化纖維として各種樹脂と組み合わせて用いられることが多い。従って、炭素纖維の纖維方向の強度だけでなく、樹脂との接着性など非纖維方向の強度向上も求められてきた。

40

【0005】

そこで、炭素纖維の表面を電解処理するなど、炭素纖維と樹脂との接着性を向上させることが試みられてきたが、このような方法では、一定以上の処理を施すと纖維方向の強度が犠牲となるため、その効果は不十分であり、纖維方向強度と非纖維方向強度を両立することは困難であった。

【0006】

また炭素纖維布帛はその電気特性を活かして、二次電池用として、電力貯蔵などに利用されるナトリウム-硫黄電池の陽極等に使われる。該用途においては、電気伝導性や化学的安定性などの特性が要求される。

【0007】

50

このような高性能化が要求される一方で、用途が拡大するに伴い、生産性を向上し、低コストで耐炎化繊維、炭素繊維、耐炎化繊維布帛及び炭素繊維布帛を提供することが望まれている。

【0008】

一般に、耐炎化繊維は、アクリル系繊維を前駆体繊維として熱処理等して得られるアクリル系耐炎化繊維が知られている。かかるアクリル系耐炎化繊維を製造するための耐炎化処理は、アクリル系繊維の高分子鎖を酸化すると共に、高分子鎖に結合したニトリル基を環化することによる。このように酸化・環化を進めることで繊維の耐熱性が高まり、難燃用途等で使用できる耐炎化繊維を得ることができる。また、耐炎化処理は、炭化工程での高温での熱処理に耐えうる、安定な構造を備えた繊維に転換させる目的もある。

10

【0009】

かかる耐炎化反応は、高分子鎖の酸化・環化反応による多量の発熱を伴う発熱反応であり、耐炎化処理の速度を高めるべく加熱温度を高くしたり、生産性を高めるべく、多量のアクリル系繊維を耐炎化工程に供給すると、繊維内の発熱量が過大となり、蓄熱現象により、反応が暴走する問題があった。

【0010】

この問題に対処するため、酸化性雰囲気での耐炎化処理よりも発熱量が小さい不活性雰囲気中のみで耐炎化処理することが考えられてきた。しかし、かかる処理のみでは、環化反応の速度が遅延化し、得られる耐炎化繊維の強度が十分でなく、その結果、得られる炭素繊維の強度特性が劣ったものとなるといった問題があった。

20

【0011】

耐炎化処理の高効率化のため、特公昭53-22576号公報、特公昭58-214535号公報、特開昭58-174630号公報などで、空気中での熱処理の後、さらに酸素濃度を調節した不活性雰囲気中で熱処理することによって耐炎化処理し、それを炭化処理する技術が提案されているが、かかる手段では、空気中での耐炎化反応を伴うことから、初期の発生熱が大きく、太糸条や多量の糸条を高効率で処理することは、事実上不可能であった。

【0012】

また、特開平7-292526号公報には、アクリル系繊維を酸素濃度0.01~3容量%の不活性雰囲気中で熱処理し、次いで酸化性雰囲気中で熱処理後、炭化処理する炭素繊維の製造方法が開示されているが、かかる手段では、環化速度が遅くなることから、耐炎化処理の効率が大きく低下する欠点があった。

30

【0013】

さらに、特開平2-300324号公報、特開平2-300325号公報には常圧又は減圧下で、繊維を耐炎化処理した後、さらに加圧下で耐炎化処理する技術が開示されているが、かかる手段では、耐炎化処理の効率が不十分であり、また、装置が大型化する問題があった。

【0014】

さらに、特開昭59-125913には液相で耐炎化反応処理を行う技術が開示されているが、かかる手段では、フィラメント数が20,000以上になると反応が不均一に進行し、耐炎化繊維の単繊維間に多数の融着が発生するため強度が低下するという問題があった。

40

【0015】

加えて、耐炎化繊維布帛及び炭素繊維布帛を製造する場合には次の問題が生じる。

【0016】

一般的に、耐炎化繊維布帛は耐炎化繊維を直接布帛に加工することによって製造する。また、炭素繊維布帛は炭素繊維を直接布帛に加工するか、或いは耐炎化繊維布帛を炭化処理することによって製造する。

【0017】

しかしながら一般的に、アクリル系繊維の強度・伸度は高いものの、耐炎化繊維となると

50

高温で化学反応を伴い環化構造が形成するため強度、伸度が低下している。さらに炭素繊維になると非常に高強度となる一方、伸度は著しく小さい脆性繊維となる。そのため、耐炎化繊維、炭素繊維を布帛に加工する際にはアクリル系繊維を布帛に加工するのに比べ、糸切れ等の工程トラブルが発生しやすい、という問題があった。

【0018】

このような問題に対し、例えば特開平7-326384号では、耐炎化繊維の前駆体繊維であるアクリル系繊維を不織布とした後、加熱酸化し、耐炎化処理を施し耐炎化不織布を得て、該耐炎化不織布を不活性雰囲気下、高温焼成し炭素繊維不織布とする発明が開示されている。アクリル系繊維は強度、伸度ともに高いため、耐炎化繊維や炭素繊維と比べ容易に不織布を作製することができる。しかしながら、不織布となったアクリル系繊維はその嵩高さのために耐炎化が容易ではない。すなわち、耐炎化処理は発熱反応であり、除熱操作が必須となるが、アクリル系繊維が不織布のように糸条密度が高い状態だと、その耐炎化処理において蓄熱しやすくなり、除熱が困難になる。したがって、低い雰囲気温度で処理し、暴走を防ぐことが必要であり、不織布の耐炎化処理に長時間要するため、工業的には生産性が著しく劣っていた。

10

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記課題に鑑み高性能な耐炎化繊維材料、炭素繊維材料及び黒鉛繊維材料を提供し、更にこれらについて生産効率に優れた製造方法を提供せんとするものである。

20

【0020】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的を達成するために、本発明の耐炎化繊維材料は、次の構成を有する。すなわち、元素分析・酸素分析法で測定した繊維内平均酸素濃度(O/C)が0.07～0.17である耐炎化繊維材料である。かかる耐炎化繊維材料を炭化処理することにより高収率で炭素繊維材料を得ることができる。本発明の炭素繊維材料は単繊維断面を電界放出型電子顕微鏡を用いて、電子エネルギー損失分光法で測定して得られる π^*/σ^* の最表面測定値A1と単繊維内部最高値A2との比A1/A2が0.83～0.94である炭素繊維材料である。

30

【0021】

また、上記した本発明の耐炎化繊維材料は、次の製造方法により好適に製造される。すなわち、アクリル系繊維材料を、アミン化合物を除く有機化合物、フッ素化合物、シロキサン類、硝酸塩、亜硝酸塩のうち1種又は2種以上の化合物存在下で、180～300℃で耐炎化処理するものである。本発明において、かかるアクリル系繊維材料は、アクリル系繊維束及びアクリル系繊維布帛を含むものである。

40

【0022】

さらに、上記した本発明の炭素繊維材料は、前記耐炎化繊維材料を不活性雰囲気中、300℃以上2,000℃未満で炭化処理することにより好適に製造される。また、本発明の黒鉛繊維材料は前記炭素繊維材料を不活性雰囲気中、2,000℃以上3,000℃以下で熱処理することにより好適に製造される。

40

【0023】

【発明の実施の形態】

次に、本発明について、さらに詳しく説明する。

【0024】

本発明でいう耐炎化繊維材料、炭素繊維材料、黒鉛繊維材料には、複数の単繊維が束になった耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束、並びに複数の単繊維を布帛状に加工した耐炎化繊維布帛、炭素繊維布帛及び黒鉛繊維布帛を含むものである。

40

【0025】

本発明者等は、耐炎化繊維の繊維内酸素濃度を特定の範囲とすることにより、高性能な耐炎化繊維材料を高効率で得ることができ、また該耐炎化繊維材料から炭素繊維材料を製造

50

する際の効率も向上することを見いだした。

【0026】

また、耐炎化纖維の表面と内部において、酸素含有量の異なる特定の2重構造を有する纖維とすることにより、耐炎化纖維材料から生産される炭素纖維材料の生産性が飛躍的に向上することを見いだした。更には、かかる耐炎化纖維は特定の2重構造を有する炭素纖維を提供することを可能とすることを見いだしたものである。該炭素纖維は表面と内部の結晶化度が異なる2重構造を有するため、炭素纖維自体の強度は維持しつつ、炭素纖維と樹脂との接着性向上を可能としたものである。

【0027】

また、前駆体纖維であるアクリル系纖維材料が、多数の単纖維が集束した高密度な纖維束であったり、或いはかかるアクリル系纖維束が密集した状態で耐炎化処理される場合においても、高効率に耐炎化が進み、その結果高炭素含有率で未閉環部分が少ない構造及び高い引張強度を有する耐炎化纖維材料が安定に得られる製造方法である。

10

【0028】

つまり、本発明の耐炎化纖維は、元素分析・酸素分析法で測定した纖維内平均酸素濃度(O/C)が $0.07 \sim 0.17$ であることが重要である。より好ましくは $0.08 \sim 0.16$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 1.5$ であるのが良い。

【0029】

ここで元素分析・酸素分析法で測定した纖維内平均酸素濃度(O/C)とは、酸化進行度の指標であり、纖維内平均酸素濃度が 0.07 未満であると耐熱性が低く続く炭化処理ができなくなる場合があり、 0.17 を超えると酸素含有量が多すぎるとのため後の続く炭化処理後の収率が低下する場合がある。

20

【0030】

ここで元素分析・酸素分析法で測定した纖維内平均酸素濃度(O/C)とは、元素分析により測定した炭素量Cと酸素分析により測定した酸素量Oの比 O/C である。

【0031】

元素分析は、有機化合物を高温に加熱して分解し、その成分元素をそれぞれ簡単な無機化合物に変えて、差動熱伝導計に導き定量する方法である。各元素含有量の算出はコンピューターにより自動的に行えるようになっている装置を用いて測定することもできる。例えば、実施例に記載した装置等を使用することができる。

30

【0032】

酸素分析法は有機化合物を高温に加熱して分解し、すべての酸素を一酸化炭素に変えて、非分散型分光計に導き定量する方法である。例えば、実施例に記載した装置等を使用することができる。

【0033】

尚、アクリル系耐炎化纖維は、ニトリル基が閉環した環化構造を有するが、本発明における耐炎化纖維材料は、纖維内の平均ニトリル基残存率、つまりは環化に関与しないニトリル基の残存率が $0 \sim 40\%$ であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 35\%$ 、更に好ましくは $0 \sim 30\%$ である。尚、纖維内の平均のニトリル基残存率が 40% を超えると続く炭化処理後の収率が低下することがある。

40

【0034】

ここで、ニトリル基残存率は、赤外分光分析法を用いて熱処理前後のニトリル基の吸光度比から、例えば後述する方法によって求めることができる。

【0035】

また、本発明の耐炎化纖維は、X線光電子分光法で測定される纖維表面の平均酸素濃度O₁とX線光電子分光法で測定される凍結粉碎纖維の平均酸素濃度O₂の比O₁/O₂が $1.8 \sim 4.0$ であることが重要である。かかるO₁/O₂は $1.9 \sim 3.5$ がより好ましく、 $2.0 \sim 3.2$ が更に好ましい。

【0036】

かかる平均酸素濃度の比O₁/O₂が 1.8 未満であると、2重構造性が低くいため炭化

50

処理後の収率が低くなり、O1/O2が4.0を超えると、2重構造性が強すぎるために物性が低下する。

【0037】

ここでX線光電子分光法で測定される凍結粉碎纖維の平均酸素濃度O2は実質的に耐炎化纖維の内部酸素濃度を表すものである。かかる凍結粉碎纖維の平均酸素濃度O2は0.03~0.10であることが好ましく、0.03~0.09であることがより好ましく、0.03~0.07であることが更に好ましい。かかる凍結粉碎纖維平均酸素濃度が0.03未満であると耐熱性が低くなり続く炭化処理ができなくなり、0.10を超えると続く炭化処理後の収率が低下する。

【0038】

このように、纖維内部の酸素濃度に比べて纖維表面酸素濃度が高い2重構造を有することにより耐熱性が向上し、続く炭化処理後の収率が向上する。更には後述する2重構造を有する炭素纖維を提供するものである。

【0039】

また、本発明における耐炎化纖維は、単纖維引張強度が好ましくは250~450MPa、より好ましくは300~450MPa、更に好ましくは350~450MPaであるのが良い。

【0040】

本発明の耐炎化纖維の密度は耐炎化処理途上において、1.18~1.35g/cm³、好ましくは1.20~1.35g/cm³であるのが良い。また、耐炎化完了後の耐炎化纖維の密度は、1.35~1.50g/cm³であることが好ましい。耐炎化纖維の密度は耐炎化進行度の指標であり、耐炎化纖維の密度が1.35g/cm³未満であると、耐炎化が十分でないため続く炭化処理ができなくなる場合があり、1.50g/cm³を超えると、耐炎化が深すぎて物性が低下する場合がある。尚、密度が1.35g/cm³未満の纖維であっても、防火服、断熱材、ブレーキパッド等の用途に用いることができる。

【0041】

本発明において、耐炎化纖維、炭素纖維等の原料となる前駆体纖維は、アクリル系共重合体からなるものが好ましい。かかるアクリル系共重合体は、好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは94モル%以上のアクリロニトリルと、いわゆる耐炎化促進成分が共重合された共重合体からなるものが好ましい。かかる共重合体を重合する方法としては、特に限定されないが溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が適用できる。

【0042】

耐炎化促進成分としては、ビニル基を含有する化合物が好ましい。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等、より好ましくは、これらの一又は全量を、アンモニアで中和したアクリル酸、メタクリル酸、又はイタコン酸のアンモニウム塩からなる共重合体が挙げられる。その他、アリルスルホン酸金属塩、メタリルスルホン酸金属塩、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルやアクリルアミドなども共重合できる。

【0043】

紡糸原液としては、上記アクリル系共重合体と共に溶媒として、有機、無機いずれの溶媒も使用できるが、有機溶媒を使用するのが好ましく、具体的には、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0044】

紡糸方法としては、特に限定されないが湿式紡糸法、乾湿式紡糸法、乾式紡糸法、溶融紡糸法及びその他公知の方法を用いることができる。好ましくは湿式紡糸法又は乾湿式紡糸法により上述したようなアクリル系共重合体と溶媒からなる紡糸原液を口金から紡出し、凝固浴に導入して纖維を凝固せしめる方法を用いることができる。

【0045】

凝固速度や延伸方法は、目的とする耐炎化纖維材料及び炭素纖維材料の用途に合わせて適宜設定することができる。

10

20

30

40

50

【0046】

本発明において、前記凝固浴には、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの溶媒の他に、いわゆる凝固促進成分を含ませることができる。凝固促進成分としては、前記アクリル系共重合体を溶解せず、かつ紡糸原液に用いる溶媒と相溶性があるものが好ましく使用できる。かかる凝固促進成分としては、具体的には、水を使用するのが好ましい。

【0047】

凝固浴の温度及び凝固促進成分の量は目的とする耐炎化纖維材料及び炭素纖維材料の用途に合わせて適宜設定することができる。凝固浴の温度及び凝固促進成分の量を調整することにより凝固速度をコントロールすることができる。

10

【0048】

凝固浴中に導入して糸条を凝固せしめた後、水洗、延伸、乾燥及び油剤付与等を経て、アクリル系纖維を得ることができる。ここで、凝固後の糸条は、水洗せずに直接延伸浴中で延伸しても良いし、溶媒を水洗除去後に浴中で延伸しても良い。また、油剤付与後、さらにスチームで延伸することもできる。

【0049】

かかる浴中延伸は、通常、30～98℃に温調された单一又は複数の延伸浴中で行なうことができる。これら水洗浴や延伸浴の浴液は、前述した紡糸原液に用いる溶媒の含有率が、凝固浴液における溶媒の含有率を超えないことが好ましい。

【0050】

浴延伸の後、糸条に油剤を付与する場合は、シリコーン等からなる油剤を付与するのが好ましい。かかるシリコーン油剤は、変性シリコーンであることが好ましく、耐熱性の高いアミノ変性シリコーンを含有するものが更に好ましい。

20

【0051】

糸条の高密度化による製造コスト低減のため、アクリル系纖維束のフィラメント数は、好ましくは1,000～3,000,000、より好ましくは12,000～3,000,000、更に好ましくは24,000～2,500,000、特に好ましくは36,000～2,000,000、最も好ましくは48,000～2,000,000であるのが良い。

【0052】

30

アクリル系纖維束のフィラメント数は高生産性という観点から1,000以上であることが好ましいが、3,000,000を越えると内部まで均一に耐炎化処理できないことがある。

【0053】

アクリル系纖維の単纖維纖度は、好ましくは0.56～3.0d tex、より好ましくは0.8～2.2d tex、更に好ましくは1.0～1.7d texであるのが良い。

【0054】

アクリル系纖維の単纖維纖度は高生産性の観点から0.56d tex以上であることが好ましいが、3.0d texを越えると単纖維内部まで耐炎化処理できないことがある。

【0055】

40

本発明においては該アクリル系纖維材料を布帛に加工し、後述する方法により耐炎化処理及び炭化処理することもできる。

【0056】

つまり、本発明の耐炎化纖維布帛及び炭素纖維布帛は、後述する方法で得られた耐炎化纖維束及び炭素纖維束を布帛にしてもよいし、前駆体纖維であるアクリル系纖維を布帛にし、後述する方法で耐炎化処理及び炭化処理することもできる。アクリル系纖維を布帛にし、耐炎化処理及び炭化処理をする方法は、脆性纖維である耐炎化纖維材料や炭素纖維材料を布帛にする方法に比べ、糸切れなどの工程トラブルが少ないという点で好ましい。

【0057】

50

ここで布帛とは主に織物、編物、不織布のことであるが、三次元織物、多軸たて編物、レ

ース、組紐、網なども含まれる。中でも織物及び不織布は強度、コスト面に優れるため多種の用途に用いられる。

【0058】

ここで織物とは経糸、緯糸が互いに直角又は場合によっては緯糸が斜めに走行し任意の角度で織り合わさしたものでもよい。織組織としては平織、綾織、朱子織等が挙げられる。織物はシャトル織機、レピア織機、エアジェットルーム、ウォータージェットルーム等を用いて製織することができる。織物は多方向の強度に優れるという点で好ましい。従って本発明の耐炎化纖維織物は各種耐炎化、防火用途に用いられ、例えばブレーキパッドとして好ましく用いられる。また、炭素纖維織物は各種纖維強化複合材料の基材として好ましく用いることができる。例えばプリプレグ用の強化纖維基材として用いることもできるし、直接強化纖維材料に含浸させた後加熱硬化する方法、即ち、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、ブルトルージョン法、レジン・インジェクション・モールディング法、レジン・トランスファー・モールディング法等の強化纖維基材としても使用できる。10

【0059】

また、編物とは編針を用いて編んだもので経編や緯編等ループを有するものである。

【0060】

不織布とは文字通り「織られていない布」であり、纖維同士を様々な方法で結合させたシート状のものをいう。

【0061】

また不織布の製造方法によって、緻密なものから空隙の多いもの、柔らかいものから硬いもの、厚いものから薄いものまで適宜作ることができる。20

【0062】

不織布の製造方法としては湿式、乾式いずれでもよく、スパンボンド、メルトブロー、フラッシュ紡糸、トウ開織等の方法が好ましく用いることができる。不織布は織布に比べると強度が弱いものの、生産性が高く、労働力、設備コストの負担も少ないという利点があり、強度をそれほど必要としない用途に用いられる。本発明の耐炎化纖維不織布は各種耐炎化、防火用途に用いられるが、中でもスパッタシートや防炎断熱材として好適に用いられる。また、本発明の炭素纖維不織布は各種電極基材として好適に用いられ、例えばナトリウム-硫黄電池の陽極材料などに好ましく用いられる。30

【0063】

本発明の炭素纖維布帛は、比抵抗値が $0.6\Omega \cdot cm$ 以下が好ましく、 $0.6\Omega \cdot cm$ 以下がより好ましく、 $0.4\Omega \cdot cm$ 以下が更に好ましい。かかる比抵抗値が $0.6\Omega \cdot cm$ を超えると、導電性が低すぎるために電極材料に用いることができない。尚、かかる比抵抗値は低いほど好ましいが電極材料に用いる場合には $0.5\Omega \cdot cm$ 程度であれば十分である。かかる比抵抗値は後述する炭化処理の程度や布帛単位体積当たりの炭素纖維の本数・嵩密度によりコントロールすることができる。

【0064】

本発明の耐炎化纖維材料の製造方法は、アクリル系纖維材料をアミン化合物を除く有機化合物、フッ素化合物、シロキサン類、硝酸塩、亜硝酸塩（以下、耐炎化処理剤と略記）のうち1種又は2種以上の化合物存在下で $180\sim300^{\circ}C$ で耐炎化処理することを特徴とする。40

【0065】

ここでいうアクリル系纖維材料とは纖維の形態は特に限定されず、单纖維が束状に集められたアクリル系纖維束でも良いし、布帛状に加工されたアクリル系纖維布帛でも良い。

【0066】

アクリル系纖維材料としてアクリル系纖維束を用いる場合、アクリル系纖維束を耐炎化処理をするに際し、アクリル系纖維束の幅 $1mm$ 当たりの纖度を、高生産性の観点から、好ましくは $1,000\sim80,000\text{d tex/mm}$ 、より好ましくは $10,000\sim75,000\text{d tex/mm}$ 、更に好ましくは $15,000\sim70,000\text{d tex/mm}$ と50

して耐炎化処理するのが良い。アクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度が、かかる範囲より低いと生産性が低下する場合があり、高いと耐炎化処理時に暴走してしまうことがある。

【0067】

ここで、アクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度とは、耐炎化処理導入直前のアクリル系繊維束の繊度を、耐炎化処理導入直前のアクリル系繊維束1糸条の幅で割った値である。尚、アクリル系繊維束1糸条の幅は、走行中の繊維束の駆動を止めて、1糸条の幅をノギスを用いて長手方向に1cm間隔で5点測定し平均し求めることができる。

【0068】

またアクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度を、高生産性の観点から、好ましくは500~7,500d tex/mm²、より好ましくは1,000~7,300d tex/mm²、更に好ましくは2,000~7,000d tex/mm²として耐炎化処理するのが良い。アクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度が、かかる範囲より低いと生産性が低下する場合があり、高いと耐炎化処理時に暴走してしまうことがある。ここで、アクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度とは、耐炎化処理導入直前のアクリル系繊維束の繊度を、耐炎化処理導入直前のアクリル系繊維束1糸条の断面積で割った値である。尚、アクリル系繊維束1糸条の断面積は走行する糸条の駆動を止めて、一般に知られる光電式の透過率測定器を用い、1糸条の幅方向に5点測定し、それを平均して繊維束厚みを求め、前述の方法で求めた1糸条の幅と掛け合わせたものである。

【0069】

また、耐炎化処理を行う際に、前駆体繊維束であるアクリル系繊維束を実質的に撚りをかけずにいわゆる無撚り状態で処理しても良いし、複数本の前駆体繊維束を合糸し撚りをかけて有撚状態で処理をしても良い。また、かかる有撚繊維の撚りを解く解撚工程を入れても構わない。

【0070】

アクリル系繊維材料としてアクリル系繊維布帛を用いる場合、アクリル系繊維布帛は、1枚で耐炎化処理してもよいが、2枚以上が重なった状態で耐炎化処理しても良い。処理されるアクリル系繊維布帛の単位面積当たりの総重量が20~2,000g/m²であることが好ましく、より好ましくは50~1,500g/m²、更に好ましくは70~1,000g/m²であるのが良い。アクリル系繊維布帛の単位面積当たりの総重量が、かかる範囲より低いと生産性が低下する場合があり、高いと耐炎化処理時に暴走してしまうことがある。

30

【0071】

耐炎化処理の雰囲気温度は、好ましくは180~300℃、より好ましくは200~300℃、更に好ましくは220~300℃であるのが良い。雰囲気温度が、上記範囲より低いと、耐炎化処理剤の繊維内部への浸透が阻害され、耐炎化処理の効率が低下することがあり、上記範囲より高いと耐炎化処理時に暴走してしまうことがある。

【0072】

前記耐炎化処理剤は蒸発蒸気として耐炎化処理雰囲気中に含ませることができると、あるいは液相として用いることもできる。ここで「蒸発蒸気」とは、耐炎化処理剤が加熱され、気化して微粒子化した状態を意味し、その一部が凝集したいわゆる湿り蒸気状態であっても良い。

40

【0073】

また、「蒸発蒸気を含む雰囲気」とは、アミン化合物を除く有機化合物、フッ素化合物、シロキサン類、硝酸塩、亜硝酸塩のうち1種又は2種以上の物質の飽和状態、すなわち10.0%蒸発蒸気雰囲気でも良いし、任意の割合で蒸発蒸気を含む雰囲気でも良く、例えば微量の空気や酸素等の酸化性ガスや窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが混合されても良い。

【0074】

本発明においては、耐炎化処理剤の蒸発蒸気を含む雰囲気中又は液相中のいずれか一方で

50

耐炎化処理してもよいし、蒸発蒸気を含む雰囲気中での処理と液相中での処理を適宜組み合わせて処理しても良い。

【0075】

本発明において、耐炎化処理に要する時間は、耐炎化処理の反応速度に応じて決定することができ、好ましくは0.01～240分、より好ましくは5～100分、更に好ましくは10～50分の範囲で適宜設定することができる。また、耐炎化処理の雰囲気圧力は、密閉が困難なため通常、大気圧とするのが好ましいが、加圧雰囲気で処理することにより、耐炎化処理に要する時間を短縮することができる。

【0076】

また、耐炎化処理はいわゆるバッチ処理、連続処理のいずれの方法によっても良いが、生産性の観点から連続処理が好ましい。

【0077】

また耐炎化処理の際、延伸倍率を、繊維方向物性向上の観点から、1.0を超える延伸倍率とすることが好ましく、例えば延伸倍率が1.0～1.7であることが好ましく、1.1～1.7であることがより好ましく、更に好ましくは1.3～1.7であるのが良い。範囲より低いと物性が低下し、高いと耐炎化処理時に糸切れしてしまうことがある。このように安定に高延伸できる理由は、耐炎化処理剤が繊維材料全体に対して均一に伝熱するため、又は耐炎化処理剤がアクリル系繊維を可塑化するためと考えている。

【0078】

本発明で用いるアミン化合物を除く有機化合物の具体例としては、多置換アルキルベンゼン、ナフタレン、アルキルナフタレン、ビフェニル、アルキルビフェニル、水素化トリフェニル等の芳香族化合物、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオアミド等のアミド、フェニルメチルケトン、フェニルエチルケトン、フェニルプロピルケトン、ジフェニルケトン等のケトン、フェニルメチルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルキレングリコール、グリセリン等のトリグリコール、ペンタエリトリット等のテトラグリコール以上のポリグリコール、ポリオール化合物又は、エチレングリコールのモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチル等のモノアルキルエーテル又は、エチレングリコールのモノフェニル、モノトルイル等のモノアリールエーテル、ジフェニルエーテル、アルキルフェニルエーテル、アルキルアリールエーテル等のエーテル等が挙げられる。

【0079】

また、コハク酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル等の脂肪族カルボン酸エステル、安息香酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル等のエステル化合物、デレフトタル酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル等の芳香族カルボン酸ジエステルやエステルグリコールも使用できる。

【0080】

さらに、チオール系化合物、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸系化合物、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド等のスルホン化合物、スルフィン化合物、アミンオキシド系化合物、トリフェニルメチルカチオン系化合物、ニトロキシド化合物、ジクロロジシアノベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、キノン、ニトロベンゼン、o-ニトロトルエン、m-ニトロトルエン、p-ニトロトルエン、ニトロキシレン、ニトロナフタレン等のニトロ化合物も使用できる。

【0081】

さらに、パラフィン系化合物、シクロパラフィンやそのアルキル置換体であるナフテン系化合物も使用できる。

【0082】

これらは、芳香族炭化水素含む熱媒、アルキルアロマ系熱媒、パラフィン系熱媒、ナフテン系熱媒等、各種有機系熱媒として知られている化合物や混合物も含む。中でも、アルキ

10

20

30

40

50

ルベンゼン、アルキルナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテルなどは熱媒としての使用が知られている。

【0083】

本発明に用いるフッ素化合物としては、パーカロオロポリエーテル系化合物、有機フッ素化合物や塩素置換フッ素化合物、及びポリビニリデンフルオライド化合物などを使用することもできる。

【0084】

パーカロオロポリエーテル化合物は特に限定されないが、熱媒や潤滑剤としての使用が知られているものなどを適宜用いることができる。

【0085】

有機フッ素化合物や塩素置換フッ素化合物は特に限定されないが、溶剤としての使用が知られているものなどを適宜用いることができる。10

【0086】

ポリビニリデンフルオライド化合物は特に限定されないが、潤滑剤としての使用が知られているものなど適宜用いることができる。

【0087】

本発明に用いるシリコサン類としては種々のものを用いることができるが、中でもフェニルシリコーン系化合物などシリコーンとして知られる有機ポリシリコサン類は好適である。これらは、シリコーン系潤滑剤やシリコーン系熱媒として知られるものも含む。

【0088】

本発明においては硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム及びそれらの混合物など、各種硝酸塩、亜硝酸塩も耐炎化剤として用いることができる。これらは、無機系熱媒として知られているものも含む。20

【0089】

なお、本発明においては、上記したような耐炎化処理剤を2種以上混合して用いても良い。中でも、蒸発蒸気の耐熱性の観点から、芳香族化合物を用いることが好ましく、芳香族炭化水素及び／又は芳香族エーテルを用いるのが更に好ましい。

【0090】

また、耐炎化処理剤は、その一部又は全部がいわゆる酸化性化合物であると、耐炎化処理の効率が高まり好ましい。ここで、酸化性化合物とは、水素受容性或いは酸素放出性のある有機化合物をいう。例えば、スルホン化合物、スルフィン化合物、キノン、ニトロ化合物等が挙げられる。更に具体的には、「実験化学講座23、有機合成4、酸化反応」(出版社:丸善)の第6章第299頁に記載されている、ジメチルスルホキシド、テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン、ニトロベンゼン等を挙げることができる。30

【0091】

これら化合物と、アクリル系繊維との親和性が強すぎることにより、繊維の溶解や糸切れが生じる場合には、アクリル系繊維の重合体骨格の一部にエチレンジメタクリレートのような3次元架橋成分を導入したり、酸化処理、紫外線処理、電子線処理等を利用して重合体成分の一部又は全部を架橋することもできる。

【0092】

本発明では、耐炎化処理後に繊維に付着している有機化合物や反応生成物は、乾燥することにより除去することができる。また、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ポリエチレングリコール等の有機溶媒やそれら有機溶媒と水とを組み合わせることによって洗浄除去できる。或いは、任意の界面活性剤と水によっても洗浄除去できる。有機溶媒に溶解しない硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムなどの化合物に関してはそれらを溶解する溶媒を用いて洗浄除去できる。40

【0093】

前記洗浄の際にローラー、ガイド、ニップローラー、超音波といった物理的手法をあわせて使用することにより洗浄効率が向上する。

【0094】

本発明において、前記耐炎化処理は、実質的に酸素が存在しない環境、即ち、酸素による酸化反応が生じない程度まで酸素量を減少させた環境で行うことも可能である。

【0095】

あるいは得られる耐炎化繊維の耐熱性を向上させるため、又は、炭素繊維の物性を高めるために、前記耐炎化処理前又は前記耐炎化処理の後の繊維材料を、酸化性雰囲気中、好ましくは0～400℃、より好ましくは100～350℃、更に好ましくは180～300℃で酸化処理することもできる。

【0096】

ここにいう酸化処理とは、例えば、加熱空気処理のことをいい、酸化処理の所要時間は、0.01～60分の間とするのが好ましく、0.01～30分の間とするのがより好ましく、0.01～10分の間とするのが更に好ましい。かかる範囲から外れると、工程通過性が低下し、収率や得られる耐炎化繊維材料の品位が低下することがある。10

【0097】

この場合、耐炎化処理と酸化処理の工程は、不連続でも連続でも構わないが、連続で処理することが生産性の点から好ましい。

【0098】

また、前記耐炎化処理中に同時に、酸化性気体を吹き込んだり、微分散させることにより180～300℃で酸化処理することもできる。この場合、耐炎化と酸化を同時に行うことができ、工程を短縮できる点で好ましい。ここでいう酸化性気体には酸素、酸化窒素などを用いることができる。20

【0099】

アクリル系繊維材料としてアクリル系繊維束を用いる場合は、酸化処理時の繊維束の幅1mm当たりの繊度を、好ましくは1,000～80,000dtex/mm、より好ましくは10,000～75,000dtex/mm、更に好ましくは15,000～75,000dtex/mmとするのが良く、範囲より低いと生産性が低下し、高いと酸化処理時に暴走してしまうことがある。

【0100】

また酸化処理時の繊維束の単位断面積当たりの処理繊維重量は、高生産性の観点から、好ましくは500～7,500dtex/mm²、より好ましくは1,000～7,500dtex/mm²、更に好ましくは2,000～7,500dtex/mm²であるのが良く、範囲より低いと生産性が低下し、高いと酸化処理時に暴走してしまうことがある。30

【0101】

またアクリル系繊維布帛は、1枚でも処理できるが、2枚以上が重なった状態でも良く、その単位面積当たりの総重量が、20～2,000g/m²、より好ましくは50～1,500g/m²、更に好ましくは70～1,000g/m²であるのが良く、範囲より低いと生産性が低下し、高いと酸化処理時に暴走してしまうことがある。

【0102】

本発明の炭素繊維材料は前記耐炎化繊維材料を、不活性雰囲気中、好ましくは300℃以上、2,000℃未満、より好ましくは800～2,000℃、更に好ましくは1,000～1,800℃、特に好ましくは1,200～1,800℃で炭化処理することによって得ることができる。40

【0103】

本発明の耐炎化繊維材料を用いることによって、前記炭化処理時の収率（以下、炭化収率と略する）は50%以上とすることが可能である。炭化収率の値が大きくなるほど、生産性が高くなり、低コストで炭素繊維材料を提供できる。また、本発明の耐炎化繊維材料は、炭化処理を施したときの炭化収率を50～65%、更には55～65%に高めることができる。また、不活性雰囲気中で、かつ1350℃で炭化処理したときの炭化収率が50～65%であることが好ましく、52～65%であることが更に好ましく、54～65%であることが特に好ましい。

【0104】

本発明の炭素繊維材料は単纖維断面を電界放出型電子顕微鏡を用いて、電子エネルギー損失分光法で測定して得られる π^*/σ^* の最表面測定値A1と単纖維内部最高値A2との比A1/A2が通常0.83～0.94、好ましくは0.85～0.93、より好ましくは0.87～0.92の特性を有する。

【0105】

ここで π^*/σ^* は結晶化度を表し、この値が大きいほど結晶化度が高い。つまり、本発明の炭素繊維材料は単纖維表面の結晶化度が単纖維内部の結晶化度に比して小さいことを表す。かかる構造を有することにより、単纖維最表面の結晶化度が低いために、樹脂との弹性率の差が小さくなり、樹脂との接着強度が向上する。

10

【0106】

また、本発明の炭素繊維材料は、広角X線回折で測定した結晶配向度 π_{002} が75～99%であることが好ましく、80～97%であることがより好ましい。

【0107】

この結晶配向度は広角X線回折法により求められる。X線はCuK α を用い、CuK β はニッケルフィルターによって除く。 $2\theta = 26^\circ$ 近傍の面指数(002)に対応した結晶ピークを円周方向にスキャンして得られる強度分布半値幅Hから次の式により計算し求めることができる。

$$\text{結晶配向度 } \pi_{002} = (180 - H) / 180$$

かかる結晶配向度が75%に満たないと物性が低下してしまう場合がある。

20

【0108】

また、かかる炭素繊維材料を、さらに不活性雰囲気中、2,000～3,000℃で加熱することによって、より優れた強度特性を備えた黒鉛繊維材料とすることもできる。

【0109】

得られた炭素繊維材料、黒鉛繊維材料はその表面改質のため、電解処理ができる。電解処理に用いる電解液には、硫酸、硝酸、塩酸等の酸性溶液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドといったアルカリ又はそれらの塩を水溶液として使用することができる。ここで、電解処理に要する電気量は、適用する炭素繊維材料、黒鉛繊維材料により適宜選択することができる。

30

【0110】

かかる電解処理により、得られる複合材料において炭素繊維材料、黒鉛繊維材料とマトリックスとの接着性が適正化でき、接着が強すぎることによる複合材料のブリトルな破壊や、纖維方向の引張強度が低下する問題や、纖維方向における引張強度は高いものの、樹脂との接着性に劣り、非纖維方向における強度特性が発現しないといった問題が解消され、得られる複合材料において、纖維方向と非纖維方向の両方向にバランスのとれた強度特性が発現されるようになる。

【0111】

この後、得られる炭素繊維材料に集束性を付与するため、サイジング処理をすることもできる。サイジング剤には、使用する樹脂の種類応じて、樹脂との相溶性の良いサイジング剤を適宜選択することができる。

40

【0112】

【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等によりならん限定されるものではない。

【0113】

実施例では、各物性値は以下の方法により測定した。

＜耐炎化纖維材料の纖維内平均酸素濃度＞

耐炎化纖維材料の纖維内平均酸素濃度は、元素分析により測定した炭素量Cと酸素分析により測定した酸素量Oの比O/Cとして求めた。

【0114】

50

試料である耐炎化纖維材料は測定前に真空中 40°C で 5 時間乾燥処理をした。

【0115】

元素分析には、柳本分析工業社製、全自動元素分析装置 vario EL を使用し、試料分解炉温度 950°C、還元炉温度 500°C の条件で炭素、水素、窒素を測定した。

【0116】

酸素分析には、シーベル ヘグナー社製、HERAEUS CHN-O RAPID 全自動分析装置、検出器に非分散型分光計 (Binos) を使用し、試料分解炉温度 1140°C、分留管温度 1140°C の条件で酸素を測定した。

<ニトリル基の残存率>

耐炎化纖維材料におけるニトリル基の残存率は、アクリル系共重合体（前駆体纖維材料）のニトリル基の吸収バンド強度に対する耐炎化纖維材料のニトリル基の吸収バンドの強度比を赤外分光法により測定することで求めた。以下に測定手順の一例を示す。

1. 赤外分光法用錠剤の作成

測定するアクリル系共重合体及び熱処理（耐炎化処理）によって得られた耐炎化纖維材料を液体窒素により凍結後、粉碎してそれぞれ粉末試料 A 及び粉末試料 A' とした。また、KBr 1g、フェロシアン化カリウム 10mg を混合して粉末試料 B を調整した。

【0117】

かかる粉末試料を乳鉢ですりつぶしながら以下の配合比で混合して混合粉末とし、さらにプレスを用いてそれぞれ赤外分光法用錠剤を作製した。

【0118】

熱処理前試料：粉末試料 A 2mg、粉末試料 B 10mg、KBr 300mg

熱処理後試料：粉末試料 A' 2mg、粉末試料 B 10mg、KBr 300mg

2. ニトリル基残存率の測定

前記赤外分光法用錠剤について、フェロシアン化カリウムの 2050 cm⁻¹ バンドと、ニトリル基の 2250 cm⁻¹ バンドの吸光度比 D2250 / D2050 を測定した。

【0119】

吸光度比の平均値 (n = 3) をとり、次式よりニトリル基の残存率を求めた。

【0120】

ニトリル基残存率 = 热処理後試料の吸光度比 / 热処理前試料の吸光度比 × 100%

本実施例では、赤外分光器として、Perkin Elmer 社製、Paragon 10 00 型を用いた。

<耐炎化纖維表面の平均酸素濃度>

耐炎化纖維表面の平均酸素濃度 O1 は、X線光電子分光法により求めた。以下に手順の一例を示す。先ず、測定する耐炎化纖維材料を適当な長さにカットしてステンレス製の試料支持台上に拡げて並べた後、下記条件にて測定した。

【0121】

・光電子脱出角度：35 度

・X線源：Al K α 1, 2 (1486.6 eV)

・試料チャンバー内真空度：1 × 10⁻⁸ Torr

次に、測定時の帶電に伴うピークの補正のため、C1s の主ピークの結合エネルギー値 BE を 284.6 eV に合わせた。

【0122】

次いで、C1s ピーク面積 [C1s] は、282 ~ 296 eV の範囲で直線のベースラインを引くことにより求め、O1s ピーク面積 [O1s] は、528 ~ 540 eV の範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。

【0123】

纖維表面の酸素濃度 O1 は、上記 O1s ピーク面積 [O1s] 、C1s ピーク面積 [C1s] の比、及び装置固有の感度補正值より、次式により求めた。

【0124】

$$O1 = ([O1s] / [C1s]) / (\text{感度補正值 } k)$$

なお、本実施例では、測定装置として米国 S S I 社製モデル S S X - 1 0 0 - 2 0 6 を用いた。この装置固有の C 1 s ピーク面積に対する O 1 s ピーク面積の感度補正值 k は 2.73 であった。

<凍結粉碎繊維の平均酸素濃度>

測定する耐炎化繊維材料を液体窒素により凍結後、粉碎した試料を用い、上記測定方法により、その平均酸素濃度 O 2 を求めた。

【0125】

$$O_2 = ([O_1s] / [C_1s]) / (\text{感度補正值 } k)$$

<炭素繊維材料の結晶化度>

炭素繊維材料の結晶化度の指標として、 π^*/σ^* を電界放出型電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法により測定した。 π^* は 285 eV、 σ^* は 293 ~ 295 eV のピーク強度から求めた。

【0126】

尚、本実施例では電界放出型電子顕微鏡として H I T A C H I 社製、H F - 2 2 1 0 を用いた。測定条件は加速電圧 200 kV、試料吸収電流 10^{-9} A、計測時間 60 秒、ビーム径 1 nm φ とし、炭素繊維材料の単繊維断面の最表面から中心まで数点を測定した。

<結晶配向度 π 0 0 2 >

炭素繊維材料の結晶配向度 π 0 0 2 は広角 X 線回折法により求めた。Ni フィルターにより Cu K β 線を除去した X 線源 Cu K α 線を用いて、 $2\theta = 26^\circ$ 近傍の面指数 (0 0 2) に対応した結晶ピークを円周方向にスキャンして得られる強度分布半値幅 H から次の式により結晶配向度 π 0 0 2 を計算した。

【0127】

$$\text{結晶配向度 } \pi_{002} = (180 - H) / 180$$

本実施例では、測定・分析装置として、4036A2型 X 線回折装置、ゴニオメータ、計数記録装置 RAD-C 型（いずれも理学電機（株）製）を使用した。

【0128】

他の条件は下記の通りとした。

【0129】

管電圧：40 kV

管電流：20 mA

<単繊維接着強度>

単繊維包埋樹脂試験片に繊維軸方向に引張力を与え、歪みを 10 % 生じさせた後、光学顕微鏡により試験片中心部 20 mm の範囲における繊維破断数 n を測定した。これにより平均破断繊維長 l を $l = 20 / n$ として求めた。

【0130】

繊維・樹脂界面の接着強度 τ は $\tau = \sigma \cdot d / 2 l c$ により求めた。ここで、l c は臨界繊維長であり、平均破断繊維長 l から $l_c = 4l / 3$ により求めたものである。また σ は臨界繊維長での単繊維強度、d は繊維の直径である。

【0131】

尚、ここでは単繊維包埋用樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂化合物エピコート（登録商標）828（ジャパンエポキシレジン（株）製）／ヒマ脂油変性ヘロキシ 505（ジャパンエポキシレジン（株）製）／n-アミノエチルピペラジン = 1.5 部 : 1.5 部 : 4.9 部をよく混合したもの用いた。

【0132】

次に、厚さ 2 mm、巾 10 mm、長さ 150 mm のテフロン（登録商標）製枠の長手方向に炭素繊維単繊維を、上記混合液を枠中に含浸し、室温で約 12 時間、前硬化した後、100 ℃ で 120 分間加熱、後硬化して単繊維包埋樹脂試験片を作製した。

<耐炎化繊維の単繊維引張強度>

四角形状の 5 mm 幅のスリット孔を設けた紙製カードを準備し、単繊維を前記スリット孔に渡し、両端部を仮止めして、さらに瞬間接着剤を塗布した同カードの断片で、単繊維が

10

20

30

40

50

カードから浮き上がらないようにしっかりと固定する。単纖維を固定したカードを引張試験機に取りつけ、単纖維を切らないようにカードのスリット孔の両側を切り、カード全体を水に浸漬した後、歪速度1%/分で引張試験を行った（測定サンプル数：50本以上）。

<炭素纖維束、黒鉛纖維束の引張強度及び引張弾性率>

炭素纖維束、黒鉛纖維束の引張強度及び引張弾性率はJIS R 7601に従って測定した。なお、引張試験片は、次の樹脂組成物を炭素纖維束に含浸し、130℃、35分の条件で加熱硬化させて作成した。

【0133】

樹脂組成：3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサン 10
カルボキシレート（100重量部）／3フッ化ホウ素モノエチルアミン（3重量部）／
アセトン（4重量部）

<比抵抗値の測定>

炭素纖維布帛を2枚の銅板で挟み、布帛を圧縮しながら電気抵抗値を測定する。電気抵抗値は布帛を圧縮することにより減少するが、ある厚みより薄くなると一定となる。一定となったときの電気抵抗値と、マイクロメーターで測定したそのときの試料厚みを用い、次の式により比抵抗値を計算した。

$$\text{比抵抗値} (\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{\text{電気抵抗値} (\Omega) \times \text{試料断面積} (\text{cm}^2)}{\text{試料厚み} (\text{cm})}$$

【実施例1】

アクリロニトリル99.5モル%とイタコン酸0.5モル%からなる共重合体をジメチルスルホキシドを溶媒とする溶液重合法により重合し、さらにアンモニアガスをpHが8.5になるまで吹き込み、イタコン酸を中和しつつ、アンモニウム基をアクリル系共重合体に導入し、共重合成分の含有率が22%の紡糸原液を得た。 20

【0134】

この紡糸原液を、40℃で、直径0.15mm、孔数700,000の紡糸口金を用い、一旦空気中に吐出し、約4mmの空間を通過させた後、3℃にコントロールした35%ジメチルスルホキシドの水溶液からなる凝固浴に導入する乾湿式紡糸法により凝固糸条とした。

【0135】

この凝固糸条を、常法により水洗した後、温水中で3.5倍に延伸し、さらにアミノ変性シリコーン系シリコーン油剤を付与して延伸糸を得た。 30

【0136】

この延伸糸を、180℃の加熱ローラーを用いて、乾燥緻密化処理を行い、29.4M Paの加圧スチーム中で、延伸することにより、製糸全延伸倍率が13倍、単纖維纖度0.9d tex、フィラメント数700,000のアクリル系纖維束を得た。

【0137】

かかるアクリル系纖維束の幅1mm当たりの纖度を30,000d tex/mm、アクリル系纖維束の単位断面積当たりの纖度を4,000d tex/mm²とし、実質的に撚りを付与せずに、1.5倍に延伸しつつ、ジエチレングリコールの蒸発蒸気雰囲気中、244℃で30分間の耐炎化処理した。纖維束内温度は260℃までしか上昇せず、安定に耐炎化纖維束を得た。 40

【0138】

この耐炎化纖維束を、纖維束の幅1mm当たりの纖度を30,000d tex/mm、纖維束の単位断面積当たりの纖度を4,000d tex/mm²とし、空气中、300℃で5分間、酸化処理し、次に不活性雰囲気中、1.04倍に延伸しつつ300～800℃で予備炭化し、次いで不活性雰囲気中、1,400℃で炭化処理した。

【0139】

この後、硫酸水溶液中で、10クーロン/g（g：炭素纖維の重量）の陽極酸化処理を行った。この結果、良好な特性を有する炭素纖維束が得られた。

【0140】

得られた炭素繊維束を、さらに不活性雰囲気中、2,000°Cで黒鉛化処理した後、硫酸水溶液中で、10クーロン/gの陽極酸化処理を行った。この結果、良好な強度特性を有する黒鉛繊維束が得られた。

[実施例2]

耐炎化処理する際のアクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度及び空気中で酸化処理する際の繊維束の幅1mm当たりの繊度をともに75,000d tex/mmとし、耐炎化処理する際のアクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度及び酸化処理する際の単位断面積当たりの繊度をともに7,300d tex/mm²に変えた以外は実施例1と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は275°Cまでしか上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束及び炭素繊維束及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

10

[実施例3]

耐炎化処理する際のアクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度及び空気中で酸化処理する際の繊維束の幅1mm当たりの繊度をともに10,000d tex/mmとし、耐炎化処理する際のアクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度及び酸化処理する際の単位断面積当たりの繊度をともに1,500d tex/mm²に変えた以外は実施例1と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は250°Cまでしか上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

20

[実施例4]

実施例1と同様の方法で得られたアクリル系繊維束を、耐炎化処理するに際して、アクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度を90,000d tex/mmとし、また、アクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度を8,000d tex/mm²とし、実質的に撚りを付与せずに、1.5倍に延伸しつつ、ジエチレングリコールの液相雰囲気中、220°Cで耐炎化処理した。実施例1と同等の比重になるまでに50分を要したもの、引き続き、実施例1と同様の処理を行ったところ、良好な特性を示す耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束が得られた。

[実施例5]

耐炎化処理する際の延伸倍率を1.15倍に変えた以外は実施例1と同様にして、耐炎化繊維束及び炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は265°Cまでしか上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

30

[実施例6]

耐炎化処理する際の延伸倍率を0.95倍に変えた以外は実施例1と同様にして、耐炎化繊維束及び炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は263°Cまでしか上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束は若干物性が低下していたものの、他の特性は良好であった。

[実施例7]

耐炎化処理剤をジエチレングリコールとニトロベンゼンの1対1混合液とした以外は実施例1と同様にして、耐炎化繊維束及び炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は263°Cまでしか上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

40

[実施例8]

耐炎化処理剤をジエチレングリコールとニトロベンゼンの1対1混合液とした以外は実施例2と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は277°Cまでしか上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

[実施例9]

耐炎化処理剤をパーカルオロポリエーテルとした以外は実施例1と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。耐炎化処理時の繊維束内温度は273°Cまでし

50

か上昇せず、安定に耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

【比較例1】

耐炎化処理する際の雰囲気を空気に、温度を200℃に変えた以外は実施例6と同様にして耐炎化処理を行った。実施例6と同等の比重になるまでに300分を要した。続く炭化処理、黒鉛化処理を行い、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得たものの物性は低いものであった。

【比較例2】

耐炎化処理する際の雰囲気を空気に、温度を210℃に変えた以外は実施例2と同様にして耐炎化処理を行った。実施例2と同等の比重になるまでに240分を要した。続く炭化処理、黒鉛化処理を行い、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得たものの物性は低いものであった。

10

【0141】

実施例1～9及び比較例1、2の耐炎化処理方法を表1に、得られた耐炎化繊維、炭素繊維、黒鉛繊維の特性を表2、3にまとめて示す。表1～3に示す通り、本発明の耐炎化繊維、炭素繊維、黒鉛繊維は良好な特性を示した。

【0142】

【表1】

20

| | フィラメント数 (本/束) | 耐炎化処理 | | | | | |
|------|------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------------|--|------|-------------------|
| | | 処理雰囲気 | 温度 (℃) | 処理幅1mm当たりの織度 (dtex/mm) | 処理面積1mm ² 当たりの織度 (dtex/mm ²) | 延伸倍率 | 処理時、織維束内温度 (℃) |
| 実施例1 | 700000 | ジエレンジリコール (蒸気) | 244 | 30000 | 4000 | 1.5 | 260 |
| 実施例2 | 同上 | 同上 | 同上 | 75000 | 7300 | 同上 | 275 |
| 実施例3 | 同上 | 同上 | 同上 | 10000 | 1500 | 同上 | 250 |
| 実施例4 | 同上 | ジエレンジリコール (液相) | 220 | 90000 | 8000 | 同上 | 270 |
| 実施例5 | 同上 | ジエレンジリコール (蒸気) | 244 | 30000 | 4000 | 1.15 | 265 |
| 実施例6 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 0.9 | 263 |
| 実施例7 | 同上 | ジエレンジリコール /ニトロベンゼン =1/1(蒸気) | 同上 | 同上 | 同上 | 1.5 | 263 |
| 実施例8 | 同上 | ジエレンジリコール /ニトロベンゼン =1/1(蒸気) | 同上 | 同上 | 同上 | 1.5 | 277 |
| 実施例9 | 同上 | パーフロボリエーテル (液相) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 273 |
| 比較例1 | 同上 | 空気 | 200 | 同上 | 同上 | 0.9 | 280 |
| 比較例2 | 同上 | 同上 | 210 | 5000 | 1000 | 同上 | 278 |

30

40

【0143】

【表2】

| | 耐炎化纖維 | | | | | | |
|----------|----------------------|-------------------|------------------------|----------|------------------------------|----------------------|-------------|
| | 纖維內平均 酸素濃度 O/C | 二丙基 殘存率 (%) | 凍結粉碎纖維 平均酸素濃度 O2 | O1*/O2** | 纖維密度 (g/cm ³) | 單纖維引張 強度 (MPa) | 炭化收率 (%) |
| 實施例 1 | 0.13 | 16 | 0.06 | 2.65 | 1.37 | 440 | 56 |
| 實施例 2 | 0.12 | 15 | 0.07 | 2.50 | 1.36 | 420 | 55 |
| 實施例 3 | 0.14 | 15 | 0.08 | 2.60 | 1.35 | 435 | 53 |
| 實施例 4 | 0.14 | 8 | 0.07 | 2.70 | 1.37 | 420 | 56 |
| 實施例 5 | 0.13 | 10 | 0.07 | 2.65 | 1.36 | 380 | 57 |
| 實施例 6 | 0.14 | 13 | 0.06 | 2.55 | 1.35 | 350 | 55 |
| 實施例 7 | 0.16 | 10 | 0.09 | 1.90 | 1.38 | 450 | 58 |
| 實施例 8 | 0.15 | 15 | 0.09 | 1.98 | 1.36 | 440 | 58 |
| 實施例 9 | 0.15 | 14 | 0.05 | 2.65 | 1.36 | 430 | 53 |
| 比較例 1 | 0.22 | 35 | 0.22 | 1.55 | 1.36 | 420 | 46 |
| 比較例 2 | 0.21 | 34 | 0.24 | 1.50 | 1.36 | 425 | 47 |

*1 O1：纖維表面平均酸素濃度

*2 O2：凍結粉碎纖維平均酸素濃度

【0144】

【表3】

10

20

30

| | 炭素繊維 | | | | | 黒鉛繊維 | |
|-------|------------------------------------|--------------------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| | A1 ^{*1} /A2 ^{*2} | 結晶配向度 π_{002} (%) | 引張強度 (MPa) | 引張弾性率 (GPa) | 接着強度 (MPa) | 引張強度 (MPa) | 引張弾性率 (GPa) |
| 実施例 1 | 0.88 | 88 | 3800 | 230 | 18 | 5120 | 398 |
| 実施例 2 | 0.90 | 87 | 3740 | 235 | 17 | 5150 | 397 |
| 実施例 3 | 0.89 | 90 | 3690 | 230 | 18 | 5050 | 392 |
| 実施例 4 | 0.87 | 88 | 3850 | 226 | 18 | 5100 | 400 |
| 実施例 5 | 0.90 | 84 | 3590 | 210 | 17 | 5000 | 370 |
| 実施例 6 | 0.88 | 80 | 3400 | 200 | 17 | 4950 | 345 |
| 実施例 7 | 0.93 | 90 | 3900 | 240 | 17 | 5150 | 400 |
| 実施例 8 | 0.92 | 90 | 3750 | 228 | 17 | 5100 | 295 |
| 実施例 9 | 0.90 | 89 | 3700 | 230 | 19 | 5050 | 395 |
| 比較例 1 | 0.97 | 84 | 3650 | 225 | 14 | 4900 | 370 |
| 比較例 2 | 0.97 | 83 | 3700 | 225 | 14 | 4950 | 375 |

1 A1 : π^/σ^* の最表面測定値*2 A2 : π^*/σ^* の単繊維内部最高値

【0145】

[実施例10]

アクリロニトリル9.5モル%とイタコン酸0.5モル%からなる共重合体をジメチルスルホキシドを溶媒とする溶液重合法により重合し、さらにアンモニアガスをpHが8.5になるまで吹き込み、イタコン酸を中和しつつ、アンモニウム基をアクリル系共重合体に導入し、共重合成分の含有率が22%の紡糸原液を得た。

【0146】

この紡糸原液を、40℃で、直径0.15mm、孔数6,000の紡糸口金を用い、一旦空気中に吐出し、約4mmの空間を通過させた後、3℃にコントロールした35%ジメチルスルホキシドの水溶液からなる凝固浴に導入する乾湿式紡糸法により凝固糸条とした。

【0147】

この凝固糸条を、常法により水洗した後、温水中で3.5倍に延伸し、さらにアミノ変性シリコーン系シリコーン油剤を付与して延伸糸を得た。

【0148】

この延伸糸を、180℃の加熱ローラーを用いて、乾燥緻密化処理を行い、29.4MPaの加圧スチーム中で、延伸することにより、製糸全延伸倍率が13倍、単纖維強度0.9d tex、単纖維本数24,000本のアクリル系繊維束を得た。

10

20

30

40

50

【0149】

かかるアクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度を20,000d tex/mm、アクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度を3,000d tex/mm²とし、実質的に撚りを付与せずに1.5倍に延伸しつつ、ジエチレングリコールの蒸発蒸気雰囲気中、244°Cで30分耐炎化処理し、良好な特性を有する耐炎化繊維束を得た。

【0150】

この耐炎化繊維束を、耐炎化処理と同様に、アクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度を20,000d tex/mm、アクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度を3,000d tex/mm²とし、実質的に撚りを付与せずに、空気中、300°Cで5分間処理し、次に不活性雰囲気中、1.04倍に延伸しつつ300~800°Cで予備炭化し、次いで不活性雰囲気中、1、400°Cで炭化処理した。
10

【0151】

この後、硫酸水溶液中で、10クーロン/gの陽極酸化処理を行った。この結果、良好な特性を有する炭素繊維束が得られた。

【0152】

得られた炭素繊維束を、さらに不活性雰囲気中、2、000°Cで黒鉛化処理した後、硫酸水溶液中で、10クーロン/gの陽極酸化処理を行った。この結果、良好な特性を有する黒鉛繊維束が得られた。

[実施例11]

ジエチレングリコールでの耐炎化処理を液相中に変えた以外は実施例9と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束および黒鉛繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束および黒鉛繊維束は良好な特性を示した。
20

[実施例12]

ジエチレングリコールでの耐炎化処理時の延伸倍率を、1.15倍に変えた以外は実施例9と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束、および黒鉛繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束および黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

[実施例13]

耐炎化処理をジエチレングリコールとニトロベンゼンの1対1混合液で行った以外は実施例9と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束、および黒鉛繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束および黒鉛繊維束は良好な特性を示した。
30

[実施例14、15]

被処理繊維束のフィラメント数を、表1に示すように種々変えた以外は実施例12と同様にして耐炎化繊維束、炭素繊維束及び黒鉛繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束、及び黒鉛繊維は良好な特性を示した。

[実施例16]

耐炎化処理をパーフロロポリエーテルの液相中で行った以外は実施例9と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束、及び黒鉛繊維を得た。得られた耐炎化繊維束、炭素繊維束、及び黒鉛繊維束は良好な特性を示した。

[実施例17]

耐炎化処理での延伸を0.9倍に変えた以外は実施例9と同様にして、耐炎化繊維束、炭素繊維束、及び黒鉛繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束の単纖維引張強度は実施例9に比べるとやや低いものであった。また、得られた炭素繊維の結晶配向度π002はやや低く、弾性率はやや低いものであった。
40

[比較例3]

実施例9で得られたアクリル系繊維束を、アクリル系繊維束の幅1mm当たりの繊度を20,000d tex/mm、アクリル系繊維束の単位断面積当たりの繊度を3,000d tex/mm²とし、実質的に撚りを付与せずに、0.9倍に延伸しつつ、大気圧1013hPaの空気中、260°Cで耐炎化処理して、耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維のニトリル基残存率は低く、O1/O2は低かった。

【0153】

耐炎化処理後、不活性雰囲気中、1.04倍に延伸しながら、300～800°Cで予備炭化し、さらに温度1、400°Cで炭化処理した。炭化処理後、硫酸水溶液中で、10クーロン/gの陽極酸化処理を行い炭素繊維束を得た。このときの炭化収率はやや低いものであった。得られた炭素繊維のA1/A2は高く、接着強度は低いものであった。

【0154】

得られた炭素繊維束を、さらに不活性雰囲気中、2、000°Cで黒鉛化処理した後、硫酸水溶液中で、10クーロン/gの陽極酸化処理を行い、黒鉛繊維束を得た。

【比較例4】

フィラメント数を変えた以外は比較例3と同様にして耐炎化処理を行ったが、耐炎化処理時の内部蓄熱のため、糸切れが生じた。

10

【0155】

実施例10～17及び比較例3、4の耐炎化処理方法を表4に、得られた耐炎化繊維、炭素繊維、黒鉛繊維の特性を表5、6にまとめて示す。

【0156】

【表4】

| | フィラメント数 (本/束) | 耐炎化処理 | | | | | |
|-----------|------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------|---|------|-------------------------|
| | | 処理雰囲気 | 温度 (°C) | 処理幅1mm 当たりの繊度 (dtex/mm) | 処理面積1mm ² 当たりの繊度 (dtex/mm ²) | 延伸倍率 | 処理時、 繊維束内 温度 (°C) |
| 実施例 10 | 24000 | ジエチレンクリコール (蒸気) | 244 | 20000 | 3000 | 1.5 | 265 |
| 実施例 11 | 同上 | ジエチレンクリコール (液相) | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 260 |
| 実施例 12 | 同上 | ジエチレンクリコール (蒸気) | 同上 | 同上 | 同上 | 1.15 | 263 |
| 実施例 13 | 同上 | ジエチレンクリコール/ニトロベンゼン =1/1(蒸気) | 同上 | 同上 | 同上 | 1.5 | 265 |
| 実施例 14 | 48000 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 267 |
| 実施例 15 | 96000 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 272 |
| 実施例 16 | 同上 | バーフロボリエーテ (液相) | 260 | 同上 | 同上 | 同上 | 274 |
| 実施例 17 | 24000 | ジエチレンクリコール/ニトロベンゼン =1/1(蒸気) | 244 | 同上 | 同上 | 0.9 | 255 |
| 比較例 3 | 24000 | 空気 | 260 | 同上 | 同上 | 0.9 | 275 |
| 比較例 4 | 48000 | 同上 | 260 | 同上 | 同上 | 0.9 | 279 |

20

30

40

【0157】

【表5】

| | 耐炎化繊維 | | | | | | |
|-------|------------------|----------------|-------------------------|--------------|------------------------------|------------------|-------------|
| | 繊維内平均酸素濃度 O/C | 二トキ基残存率 (%) | 凍結粉碎繊維 平均酸素濃度 O 2 | O1*/O2 ** | 繊維密度 (g/cm ³) | 単繊維引張強度 (MPa) | 炭化收率 (%) |
| 実施例10 | 0.11 | 16 | 0.06 | 2.70 | 1.35 | 430 | 56 |
| 実施例11 | 0.10 | 15 | 0.06 | 2.65 | 1.34 | 425 | 55 |
| 実施例12 | 0.11 | 15 | 0.05 | 2.65 | 1.33 | 350 | 53 |
| 実施例13 | 0.15 | 8 | 0.09 | 2.50 | 1.38 | 430 | 58 |
| 実施例14 | 0.14 | 10 | 0.09 | 2.70 | 1.37 | 420 | 57 |
| 実施例15 | 0.14 | 13 | 0.08 | 2.60 | 1.36 | 420 | 55 |
| 実施例16 | 0.08 | 26 | 0.04 | 2.65 | 1.33 | 415 | 53 |
| 実施例17 | 0.15 | 8 | 0.09 | 2.45 | 1.38 | 240 | 56 |
| 比較例3 | 0.22 | 36 | 0.13 | 1.45 | 1.38 | 260 | 48 |
| 比較例4 | — | — | — | — | — | — | — |

* 1 O 1 : 繊維表面平均酸素濃度

* 2 O 2 : 凍結粉碎繊維平均酸素濃度

【0158】

【表6】

| | 炭素繊維 | | | | | 黒鉛繊維 | |
|-------|--------------|------------------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| | A1*/A2 ** | 結晶配向度 $\pi 002$ (%) | 引張強度 (MPa) | 引張弾性率 (GPa) | 接着強度 (MPa) | 引張強度 (MPa) | 引張弾性率 (GPa) |
| 実施例10 | 0.87 | 89 | 4900 | 240 | 19 | 4000 | 398 |
| 実施例11 | 0.89 | 90 | 4910 | 239 | 18 | 3980 | 397 |
| 実施例12 | 0.90 | 91 | 5000 | 235 | 18 | 4040 | 392 |
| 実施例13 | 0.90 | 93 | 5050 | 244 | 17 | 4050 | 400 |
| 実施例14 | 0.88 | 91 | 4970 | 239 | 17 | 3990 | 398 |
| 実施例15 | 0.89 | 90 | 4940 | 237 | 18 | 3970 | 396 |
| 実施例16 | 0.87 | 88 | 4930 | 235 | 17 | 4000 | 390 |
| 実施例17 | 0.90 | 80 | 4850 | 226 | 18 | 3900 | 375 |
| 比較例3 | 0.97 | 83 | 4900 | 232 | 14 | 4000 | 390 |
| 比較例4 | — | — | — | — | — | — | — |

* 1 A 1 : π^*/σ^* の最表面測定値* 2 A 2 : π^*/σ^* の単繊維内部最高値

10

20

30

40

50

【0159】

〔実施例18〕

実施例1と同様の方法で得られたアクリル系纖維を、エアジェット製織機を用いて、単位面積当たりの重量が 200 g/m^2 の織物を作製した。このアクリル系纖維織物を4枚重ねて単位面積当たりの総重量が 800 g/m^2 としたものを、ジエチレングリコールの蒸発蒸気雰囲気中、 244°C で30分耐炎化処理し、次に空気中、 300°C で5分間処理し、耐炎化纖維織物を得た。この耐炎化纖維織物を、不活性雰囲気中、 $300\sim800^\circ\text{C}$ で予備炭化し、次いで不活性雰囲気中、 $1\sim400^\circ\text{C}$ で炭化処理し、炭化収率54%で炭素纖維織物を得た。この後、硫酸水溶液中で、10クーロン/gの陽極酸化処理を行った。この結果、良好な特性を有する炭素纖維織物が得られた。

10

〔実施例19〕

実施例1で得られたアクリル系纖維を、よこ編機を用いて単位面積当たりの重量が 200 g/m^2 の平編編物を作製した。このアクリル系纖維編物を4枚重ねて単位面積当たりの総重量が 800 g/m^2 としたものを、実施例17と同様の条件で耐炎化処理をしたところ、耐炎化纖維編物を得た。この耐炎化纖維編物を実施例17と同様の条件で炭化処理したところ、炭化収率54%で炭素纖維編物を得た。

〔実施例20〕

実施例1で得られたアクリル系纖維に巻縮処理を施し、切断長 50 mm のステープルファイバーを得た。このステープルファイバーを用い、公知の方法でウエップを作製しこれを積層し、ニードルパンチングして、 200 g/m^2 のアクリル系纖維不織布を作製した。このときのアクリル系纖維の投入量に対して、得られた不織布の収率は98%であった。このアクリル系纖維不織布を4枚重ねて単位面積当たりの総重量が 800 g/m^2 としたものを、実施例17と同様の条件で耐炎化処理をしたところ、耐炎化纖維不織布を得た。この耐炎化纖維不織布を実施例17と同様の条件で炭化処理したところ、炭化収率55%で炭素纖維不織布を得た。

20

〔比較例5〕

実施例17で得られたアクリル系纖維織物を4枚重ねて単位面積当たりの総重量が 800 g/m^2 としたものを、空気雰囲気中、 220°C で加熱したところ、発火せずに耐炎化することができたが、密度が 1.35 g/cm^3 を超えるまでに約200分を要した。得られた耐炎化纖維織物を、実施例17と同様の条件で炭化処理したところ、炭化収率47%で炭素纖維織物を得た。

30

〔比較例6〕

実施例1で得られたアクリル系纖維を、空気雰囲気中、 240°C で加熱し120分後に密度 1.35 g/cm^3 である耐炎化纖維を得た。この耐炎化纖維を用いて、実施例19と同様の条件で不織布の作製を行ったところ、耐炎化纖維の粉体化が顕著であり、耐炎化纖維の投入量に対して、得られた不織布の収率は70%と低いものであった。得られた耐炎化纖維不織布を、実施例17と同様の条件で炭化処理したところ、炭化収率50%で炭素纖維不織布を得た。

【0160】

実施例18～20及び比較例5、6で得られた耐炎化纖維布帛の特性を表7に、炭素纖維布帛の特性を表8にまとめて示す。

40

【0161】

【表7】

| | 耐炎化繊維布帛 | | | | | |
|-------|----------------------|-------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------|
| | 繊維内 平均酸素濃度 O/C | 二价基 残存率 (%) | 凍結粉碎繊維 平均酸素濃度 O2 | 01° ¹ /02° ² | 繊維密度 (g/cm ³) | 炭化收率 (%) |
| 実施例18 | 0.11 | 10 | 0.06 | 2.65 | 1.35 | 54 |
| 実施例19 | 0.10 | 9 | 0.06 | 2.55 | 1.36 | 54 |
| 実施例20 | 0.11 | 9 | 0.06 | 2.60 | 1.36 | 55 |
| 比較例5 | 0.22 | 36 | 0.13 | 1.50 | 1.35 | 47 |
| 比較例6 | 0.23 | 32 | 0.14 | 1.45 | 1.35 | 50 |

* 1 O 1 : 繊維表面平均酸素濃度

* 2 O 2 : 凍結粉碎繊維平均酸素濃度

【0162】

【表8】

| | 炭素繊維布帛 | | |
|-------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| | A1 ¹ /A2 ² | 結晶配向度 π_{002} (%) | 比抵抗値 ($\Omega \cdot cm$) |
| 実施例18 | 0.88 | 89 | 0.48 |
| 実施例19 | 0.90 | 90 | 0.49 |
| 実施例20 | 0.88 | 91 | 0.46 |
| 比較例5 | 0.98 | 83 | 0.46 |
| 比較例6 | 0.97 | 84 | 0.49 |

* 1 A 1 : π^*/σ^* の最表面測定値* 2 A 2 : π^*/σ^* の単繊維内部最高値

【0163】

【発明の効果】

本発明によれば、アクリル系繊維の耐炎化処理の際、多数の単繊維が集束してなる高密度の糸条又は布帛において蓄熱され易い環化や酸化時に発生する反応熱を蒸発蒸気又は液の伝熱により効率的に除熱でき、その結果、非常に高効率に耐炎化繊維及び耐炎化繊維布帛を製造することができ、更には炭素繊維や黒鉛繊維を安定に製造することができる。

【0164】

本発明の耐炎化繊維は、耐熱性に優れ、高い引張強度を有する。また本発明の耐炎化繊維布帛は、耐熱性、機械強度に優れる。従って、本発明の耐炎化繊維及び耐炎化繊維布帛は例えば防火布、消火布、耐火カーテン、防火作業着、防災用品、耐熱充填材、摩擦材、クッション材、スパッタシート、航空機等で用いられるファイヤーブロッキングシート、セメント補強繊維などの用途に好適に使用できる。

【0165】

更には本発明の耐炎化繊維は、炭素繊維の前駆体繊維として好適に使用でき、2重構造を有する炭素繊維を提供することができる。また、耐熱性、品位に優れるため該耐炎化繊維を前駆体繊維とすることで炭化工程での收率を50～65%、更には55～65%に高めることができる。

10

20

30

40

50

【0166】

本発明の炭素繊維は、2重構造を有し、繊維方向の強度とともに、樹脂との接着性にも優れるため、繊維方向はもちろんのこと、非繊維方向の強度に優れた繊維強化複合材料の強化繊維として好適に使用できる。具体的には、ゴルフシャフト、釣竿ロッド、ラケット及びホッケースティックなどの各種スポーツ・レジャー用品、航空機用一次及び二次構造材、耐震土木補強用途、自動車、船舶などの運輸機械用途、ならびに風車、音響機器用スピーカーコーンなどの一般産業用途等に使用できる。

【0167】

また、炭素繊維布帛は優れた電気特性と機械強度を備えているため、携帯電話やパソコン筐体等の電子機器部品、燃料電池用の電極基材等、電力貯蔵などに利用される二次電池用電極材料として有用である。10

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 孝一

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社愛媛工場内

F ターム(参考) 4L002 AA08 AB02 BA01 DA01 FA02 FA06

4L037 AT02 AT05 CS02 CS03 CS04 FA01 FA12 FA15 FA16 FA17

PA55 PA65 PC11 PF12 PF27 PF45 PG04 PS01 PS12 PS17

UA06 UA20

4L047 AA03 AB02 BA03 CB04 CB10

4L048 AA16 AA46 AB07 CA15 DA01 DA19 DA24 DA41 EA01 EB05